

**WEST**

Generate Collection

JP 2001-35362

L3: Entry 1 of 31

File: JPAB

Feb 9, 2001

PUB-NO: JP02001035362A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001035362 A

TITLE: PATTERN FORMING METHOD FOR CARBON NANOTUBE, PATTERN FORMING MATERIAL FOR THE CARBON NANOTUBE, ELECTRON EMITTING SOURCE AND FLUORESCENT TYPE DISPLAY

PUBN-DATE: February 9, 2001

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TSUBOI, TOSHIYUKI

N/A

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUTABA CORP

N/A

APPL-NO: JP11210336

APPL-DATE: July 26, 1999

INT-CL (IPC): H01J 9/02; H01J 1/304; H01J 29/04; H01J 31/12; C01B 31/02

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a fine pattern of carbon nanotube.

SOLUTION: A glass insulating substrate 101, a cathode conductor 102 and a carbon nanotube 301 are laminated in the order, and an adhesive tape 403 is adhered, and this adhesive tape 403 is peeled. Since the adhesive force between the insulating substrate 101 and the carbon nanotube 301 is smaller than the adhesive force between the insulating substrate 101 and the cathode conductor 102, the carbon nanotube 301 adhered directly to the insulating substrate 101 is peeled with the adhesive tape 403, so as to form the prescribed pattern of an emitter 401 as being the same with the pattern of the cathode conductor 102.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-35362

(P2001-35362A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 J	9/02	H 0 1 J	9/02 B 4 G 0 4 6
	1/304		29/04 5 C 0 3 1
	29/04		31/12 C 5 C 0 3 6
	31/12	C 0 1 B	31/02 1 0 1 F
// C 0 1 B	31/02 1 0 1	H 0 1 J	1/30 F
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願平11-210336

(22)出願日 平成11年7月26日(1999.7.26)

(71)出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72)発明者 坪井 利行

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(74)代理人 100099726

弁理士 大塚 秀一

Fターム(参考) 4G046 CB08 CC05

5C031 DD09 DD17

5C036 EE03 EF01 EF06 EF08 EG02

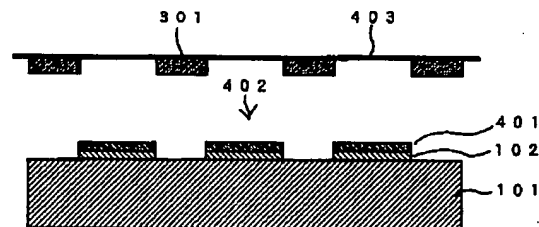
EG12 EH11

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブのパターン形成方法、カーボンナノチューブのパターン形成材料、電子放  
出源及び蛍光発光型表示器

(57)【要約】

【課題】 カーボンナノチューブの微細なパターンを形成可能にすること。

【解決手段】 ガラス製絶縁基板101、カソード導体102及びカーボンナノチューブ103を積層形成した後、粘着テープ403を貼付して剥離する。このとき、絶縁基板101はカソード導体102よりもカーボンナノチューブ103との接着力が小さいため、絶縁基板101に直接被着されたカーボンナノチューブ301は粘着テープ403に被着して剥離され、カソード導体102と同一の所定パターンのエミッタ401が形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の金属パターンと、前記金属パターンから露出した露出部を有しカーボンナノチューブとの被着力が前記金属よりも弱い材料とを備えた基板を形成する工程と、  
前記金属及び前記露出部にカーボンナノチューブを被着する工程と、  
前記露出部に被着したカーボンナノチューブを除去する工程とを備えて成ることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項2】 前記露出部からカーボンナノチューブを除去する工程は、前記金属及び前記露出部に被着したカーボンナノチューブに粘着テープを貼付した後これを剥離させることにより前記露出部に被着したカーボンナノチューブを除去する工程、液体によって洗浄することにより前記露出部に被着したカーボンナノチューブを除去する工程、又は、エアブローによって前記露出部に被着したカーボンナノチューブを除去する工程であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項3】 前記基板はガラス基板であり、前記金属はカソード導体であることを特徴とする請求項1又は2記載のカーボンナノチューブのパターン形成方法。

【請求項4】 所定の金属パターンと、前記金属パターンから露出した露出部を有しカーボンナノチューブとの被着力が前記金属よりも弱い材料とを備えた基板と、前記金属上に被着されたカーボンナノチューブを備え、前記カーボンナノチューブは、請求項1乃至3のいずれか一に記載の方法によって形成されていることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成材料。

【請求項5】 カソード導体とゲート電極間にエミッタを配設し、前記カソード導体とゲート電極間に電圧を印加することにより前記エミッタから電子を放出する電子放出源において、請求項4記載のカーボンナノチューブのパターン形成材料を用いて形成されることを特徴とする電子放出源。

【請求項6】 電子放出源及び蛍光体が被着されたアノード電極を真空気密容器内に配設し、前記電子放出源から放出される電子を前記蛍光体に射突させることにより発光表示を行う蛍光発光型表示器において、電子放出源として、請求項5記載の電子放出源を使用したことを特徴とする蛍光発光型表示器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブを所定のパターンに形成するためのカーボンナノチューブのパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、表示装置の冷陰極等を使用可能な電子放出材料として、カーボンナノチューブの応用

が研究されている。表示装置の電子放出源としてカーボンナノチューブを使用する方法として、基板上にカーボンナノチューブを所定のパターンに形成して使用することが考えられている。従来、カーボンナノチューブを基板上に所定パターンで形成するパターン形成方法として、次のような方法がある。即ち、先ず、所定パターンの開口を有するマスクを基板上に重ね、これを容器の内部にセットする。

【0003】そこへ、アセトン等の溶媒と粗カーボンナノチューブをビーカーに入れて超音波をかけた後に静止して得られた懸濁液の上部を、前記基板及びマスクが配設された容器内に注ぎ込んで自然蒸発させる。これにより、前記基板の露出部及び前記マスクの表面にカーボンナノチューブが、均一に密着、堆積する。その後、前記マスクを除去することにより、前記基板の露出部にのみ被着されたカーボンナノチューブが得られる。これによって、マスクパターンに対応する所定パターンで、前記基板上にカーボンナノチューブを形成することができ

る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、高精細な画像表示装置等のように、直径が数 $\mu\text{m}$ 〜数十 $\mu\text{m}$ 程度の微細な多数の電子源が必要とされる装置においては、前記従来のカーボンナノチューブのパターン形成方法を用いて電子源を形成しようとすると、カーボンナノチューブの微細なパターンを多数形成するために、多数の微細な開口を有するマスクを形成すると共に前記基板との間に隙間を生じることの無いように前記マスクを前記基板に密着させなければならず、カーボンナノチューブの微細なパターンを形成することは困難であるという問題があった。

【0005】本発明は、前記問題点を鑑み成されたもので、カーボンナノチューブの微細なパターンを形成可能にすることを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、所定の金属パターンと、前記金属パターンから露出した露出部を有しカーボンナノチューブとの被着力が前記金属よりも弱い材料とを備えた基板を形成する工程と、前記金属及び前記露出部にカーボンナノチューブを被着する工程と、前記露出部に被着したカーボンナノチューブを除去する工程とを備えて成ることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成方法が提供される。

【0007】ここで、前記露出部からカーボンナノチューブを除去する工程は、前記金属及び前記露出部に被着したカーボンナノチューブに粘着テープを貼付した後これを剥離させることにより前記露出部に被着したカーボンナノチューブを除去する工程、液体によって洗浄することにより前記露出部に被着したカーボンナノチューブを除去する工程、又は、エアブローによって前記露出部

に被着したカーボンナノチューブを除去する工程であることが好ましい。電子放出源として利用する場合には、前記基板はガラス基板であり、前記金属はカソード導体であることが好ましい。

【0008】また、本発明によれば、所定の金属パターンと、前記金属パターンから露出した露出部を有しカーボンナノチューブとの被着力が前記金属よりも弱い材料とを備えた基板と、前記金属上に被着されたカーボンナノチューブを備え、前記カーボンナノチューブは、請求項1乃至3のいずれかに記載の方法によって形成され

ていることを特徴とするカーボンナノチューブのパターン形成材料が提供される。

【0009】さらに、本発明によれば、カソード導体とゲート電極間にエミッタを配設し、前記カソード導体とゲート電極間に電圧を印加することにより前記エミッタから電子を放出する電子放出源において、請求項4に記載のカーボンナノチューブのパターン形成材料を用いて形成されることを特徴とする電子放出源が提供される。

【0010】また、本発明によれば、電子放出源及び蛍光体が被着されたアノード電極を真空気密容器内に配設し、前記電子放出源から放出される電子を前記蛍光体に射突させることにより発光表示を行う蛍光発光型表示器において、電子放出源として、前記電子放出源を使用したことを特徴とする蛍光発光型表示器が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて、本発明の実施の形態について説明する。尚、各図において同一部分には同一符号を付している。図1乃至図4は、本発明の実施の形態に係るカーボンナノチューブのパターン形成方法を説明するための図である。

【0012】先ず、図1の側断面図に示すように、硼珪酸ガラスによって形成された絶縁基板101上に、真空蒸着によって所定パターンにアルミニウムを蒸着し、カソード導体102を被着形成する。一方、粗カーボンナノチューブ（金属触媒等を含む未精製のカーボンナノチューブ）を粉碎器で粉碎し、溶媒（例えばアセトン）と粗カーボンナノチューブをビーカーに入れて超音波をかけた後に、10分間程度静止する。その後、前記分散液から、カーボンナノチューブの純度が高い中上層部の上澄み液（上部液）を取り出す。

【0013】次に、カソード導体102が被着された絶縁基板101を、図2の側面図に示すように、容器201の内底にセットし、前記の如くして得られた懸濁液の上部液202を、容器201内に注ぎ込んで、アセトンが自然蒸発するまで乾燥させる。これにより、図3の側断面図に示すように、カソード導体102上のみならず、基板101の露出部分（基板101上でカソード導体102が被着されていない部分）にカーボンナノチューブ301が、均一に堆積被着する。

【0014】この状態で、カーボンナノチューブ301

の上面（絶縁基板101に接する面の裏面側）に粘着テープ403を強く押し付けて貼付した後、図4に示すように、粘着テープ403を剥離させる。このとき、カーボンナノチューブ301はガラスとの接着力よりも金属との接着力の方が大きいという性質を有しており、又、粘着テープ403の接着力は、粘着テープ403を剥離した際にカソード導体102に被着したカーボンナノチューブ301がカソード導体102に被着した状態で残ると共に、前記露出部に被着したカーボンナノチューブ301が粘着テープ403に被着して基板101から剥離されるように選定している。

【0015】したがって、粘着テープ403を剥離することにより、絶縁基板101の露出部に被着したカーボンナノチューブ301は粘着テープ403に被着して絶縁基板101から剥離除去され、その一方、カソード導体102に被着したカーボンナノチューブは粘着テープ403には被着せずにカソード導体102に被着した状態で残る。

【0016】尚、カーボンナノチューブ301とカソード導体102間の接着力の方が、カーボンナノチューブ301と絶縁基板101間の接着力よりも大きいのは、金属はガラスに比べて活性点が多いため、カソード導体102の方がカーボンナノチューブ301とより強く結合するためと考えられる。

【0017】以上により、絶縁基板101、カソード導体102、カーボンナノチューブを備えたエミッタ401が積層形成され、カソード導体102と同一パターンのカーボンナノチューブを有するエミッタ基板402が形成される。このとき、エミッタ401は、粘着テープ403による処理によって、該処理を行う前よりも多数のカーボンナノチューブの鋭利な先端部分が表面に露出するため、低電圧で高効率な電子放出が可能になる。

【0018】尚、前記実施の形態においては、絶縁基板101及びカソード導体102へのカーボンナノチューブ301の被着は、分散液中に基板を配設することにより行ったが、CVD（Chemical Vapor Deposition）、プラズマCVD、スパッタリング等、他の方法によっても行うことが可能である。また、前記粘着テープ403による貼付、剥離作業は、複数回繰り返すようにしてもよく又、局所的に行うようにしてもよい。さらに、前記カーボンナノチューブの剥離作業は、水等の液体洗浄や、空気流をあてるエアブローによって行うことも可能である。

【0019】さらにまた、エミッタ401の材料として単層及び多層カーボンナノチューブのいずれであってもよい。また、従来から使用されている半導体製造技術（例えば、薄膜形成技術、エッチング技術、リソグラフィ技術等）を用いて、例えば、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、チタン酸化膜等の絶縁膜を備えた基板に金属を蒸着させ、前記金属をエッチングして所望の微細パタ

ーンに形成し、前述の如くしてエミッタを該パターン化された金属層上に被着形成するようにしてもよい。尚、前記金属は、基板に対して同一平面状、凸状あるいは凹状のいずれであってもよい。

【0020】また、金属基板上に、該金属よりもカーボンナノチューブとの接着力が劣る材料を所定パターンで被着形成することにより基板を形成し、次に、カーボンナノチューブを前記基板全面に被着した後、前記同様に、金属が被着されていない部分（基板の露出部分）上に被着したカーボンナノチューブを除去するようにしてもよい。

【0021】また、カーボンナノチューブを被着する金属として、アルミニウム、銅、銀、チタン、ニッケル、ステンレス等の各種金属が使用でき又、金属よりもカーボンナノチューブとの接着力が弱い材料として、ガラス、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、チタン酸化膜以外にも、セラミック、プラスチック、合成樹脂、陶器、磁器、木、紙、ビニール、ポリエチレン、テフロン等が使用できる。即ち、所定のパターンに形成された金属と、前記金属に積層され前記金属よりもカーボンナノチューブとの接着力が劣る（活性点が少ない）材料とを備えた基板であれば、種々の材料を選択して使用することが可能である。

【0022】図5は、本発明の実施の形態に係る電子放出源の側断面図で、エミッタ基板402を用いて製造した電界電子放出源を示している。図5において、絶縁基板101の露出部上（各エミッタ401間の凹部）に、接着剤503、ガラス製絶縁層（リブ）502及びゲート電極501を積層被着することにより、リブ状ゲート電極504を形成し、これにより電界放出型の電子放出源が完成する。

【0023】尚、リブ状ゲート電極504の形成方法としては、例えば、転写用基板（図示せず）上に、ゲート電極501を形成した後、ゲート電極501上に絶縁性リブ502を積層形成し、さらに絶縁性リブ502上に接着剤503を積層被着し、これらを、図5に示す位置に位置合わせを行って転写するようにしてもよい。

【0024】このようにして得られた電子放出源においては、カソード導体102とゲート電極501間に所定の電圧を印加することにより、エミッタ401に含まれるカーボンナノチューブに電界の集中が生じる。これにより、カーボンナノチューブのパターンに応じた電子放出が得られる。

【0025】尚、前記電子放出源においては、ゲート電極として、リブ状ゲート電極を形成するようにしたが、メッシュ状のゲート電極をエミッタから所定距離離間して対面する位置に形成するようにしてもよい。また、ゲート電極をカソード導体の上方に配設する立体構造の電子放出源の例で説明したが、カソード導体とゲート電極の双方をエミッタ基板上の同一平面上に配

設することにより、平面的な電子放出源を構成することも可能である。

【0026】次に、以上のようにして製造した電子放出源を使用して、蛍光発光型表示器を形成する。図6は、本発明の実施の形態に係る蛍光発光型表示器の一部切欠き側面図であり、前記電子放出源を使用した蛍光発光型表示器の例である。

【0027】図6において、蛍光発光型表示器は、珪酸ガラスによって形成された背面基板としての絶縁基板101、珪酸ガラスによって形成された透光性の前面基板としての絶縁基板601、及び、絶縁基板101、601の周囲を封着するシールガラス604とを有し、その内部が真空状態に保持された真空気密容器を備えている。

【0028】また、前述したように、絶縁基板101の内面上には、カソード導体102、カソード導体102に連続して形成されたエミッタ401が積層被着されている。さらに、絶縁基板101の内面上にはエミッタ401間の凹部内に、ゲート電極501及び絶縁性リブ502によって形成されたリブ状ゲート電極504が被着されている。一方、絶縁基板601の内面上には、アノード電極602及びアノード電極602に被着された蛍光体603が積層配設されている。

【0029】尚、文字やグラフィック等を表示する形式の蛍光発光型表示器の場合には、カソード導体102、アノード電極602及びゲート電極501は、各々、マトリクス状に形成する、あるいは、特定の電極をベタ状に形成して他の電極をマトリクス状に形成する等、適宜目的に応じたパターンに形成する。また、大画面表示装置の画素用発光素子として使用する蛍光発光型表示器の場合にも、前記各電極のパターンを適宜選定して形成する。

【0030】上記構成の蛍光発光型表示器において、カソード導体102、ゲート電極501及びアノード電極602に所定電圧の駆動信号を供給することにより蛍光体603が発光し、各電極の形成パターンや駆動信号に応じて、文字やグラフィック等の発光表示、あるいは発光素子としての発光表示を行わせることができる。このとき、エミッタ401のパターンを種々に形成することにより、高精細で多様な表示を行うことが可能になる。

【0031】以上述べたように、本発明の実施の形態に係るカーボンナノチューブのパターン形成方法は、所定の金属パターンと、前記金属パターンから露出した露出部を有しカーボンナノチューブとの接着力が前記金属よりも弱い材料とを備えた基板を形成する工程と、前記金属及び前記露出部にカーボンナノチューブを被着する工程と、前記露出部に被着したカーボンナノチューブを除去する工程とを備えている。

【0032】したがって、金属（例えばカソード導体102）と同一のカーボンナノチューブ301のパターン

が形成され、よって、絶縁基板101、金属、エミッタ401を備えた基板(例えばエミッタ基板402)において、エミッタ401を所定パターンに形成することができる。また、エミッタ401は、粘着テープ403等による処理によって、該処理を行う前よりも多数のカーボンナノチューブの鋭利な先端部分が表面に露出するため、電子放出源に利用した場合に、低電圧で高効率な電子放出が可能になる。

【0033】また、前記基板を真空外囲器を形成するガラス基板101で構成すると共に、前記金属をソード導体102で構成すれば、電子放出源に直接利用できる。尚、このとき、ガラス基板101上にカソード導体102及びカソード配線(図示せず)を連続的に形成し、前記カソード配線上に、活性点の少ない絶縁層を被着し、その後、カーボンナノチューブ301を前記基板全面に被着した後、前記絶縁層に被着したカーボンナノチューブ301を除去するようにすれば、容易に電子放出源を形成することが可能になる。

【0034】さらに、本発明の実施の形態に係るカーボンナノチューブのパターン形成材料は、所定の金属パターンと、前記金属パターンから露出した露出部を有しカーボンナノチューブとの被着力が前記金属よりも弱い材料とを備えた基板と、前記金属上に被着されたカーボンナノチューブを備え、前記カーボンナノチューブは、前述したパターン形成方法によって形成されている。したがって、微細パターンのカーボンナノチューブを有するカーボンナノチューブのパターン形成材料を提供することが可能になる。

【0035】さらにまた、本発明の実施の形態に係る電子放出源は、カソード導体102とゲート電極501間にエミッタ401を配設し、カソード導体102とゲート電極501間に電圧を印加することによりエミッタ401から電子を放出する電子放出源において、エミッタ401は、前記カーボンナノチューブのパターン形成材料を用いて形成されている。したがって、微細パターンのエミッタを有する電子放出源を構成することが可能になる。また、低電圧駆動で高効率な電子放出源を構成することが可能になる。

【0036】また、本発明の実施の形態に係る蛍光発光型表示器は、電子放出源及び蛍光体602が被着されたアノード電極603を真空気密容器内に配設し、前記電

子放出源から放出される電子を蛍光体602に射突させることにより発光表示を行う蛍光発光型表示器において、電子放出源として、前記電子放出源を使用している。したがって、高精細で種々のパターンに発光表示が可能になる。また、低電圧駆動で高輝度な表示を行うことが可能になる。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明によれば、カーボンナノチューブの微細なパターンを形成することが可能になる。これにより、高精度で種々のパターンの電子放出源を提供することが可能になる。また、高精細で種々のパターンに発光する蛍光発光型表示器を提供することが可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態に係るカーボンナノチューブのパターン形成方法においてカソード電極を被着する工程を示す図である。

【図2】 本発明の実施の形態に係るカーボンナノチューブのパターン形成方法においてカーボンナノチューブを被着する工程を示す図である。

【図3】 本発明の実施の形態に係るカーボンナノチューブのパターン形成方法においてカーボンナノチューブを被着する工程を示す図である。

【図4】 本発明の実施の形態に係るカーボンナノチューブのパターン形成方法においてエミッタを形成する工程を示す図である。

【図5】 本発明の実施の形態に係る電子放出源の製造工程を示す図である。

【図6】 本発明の実施の形態に係る蛍光発光型表示器の一部切欠き側面図である。

#### 【符号の説明】

101、601・・・真空気密容器を構成する絶縁基板  
102・・・カソード導体  
301・・・カーボンナノチューブ  
401・・・エミッタ  
403・・・粘着テープ  
501・・・ゲート電極  
504・・・リブ状ゲート電極  
602・・・アノード電極  
603・・・蛍光体  
604・・・真空気密容器を構成するシールガラス

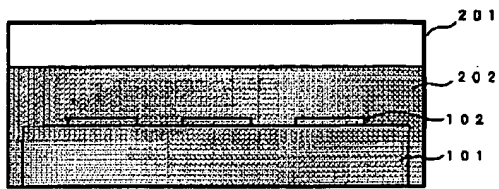
【図1】



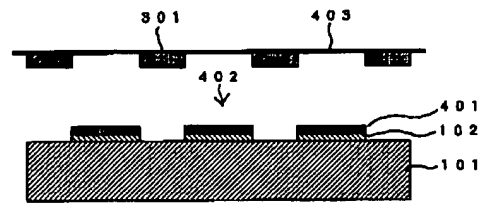
【図3】



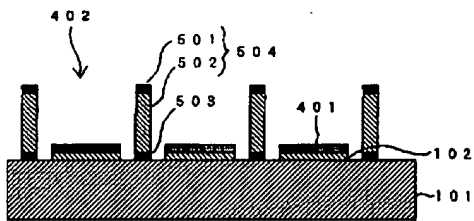
【図2】



【図4】



【図5】



【図6】

